

18 C 312.2
(30 F 371.2)
(30 F 932)
(4 A 0)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭41-1784

公告 昭 41. 2. 8

(全3頁)

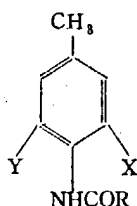
ハロゲン—p—アシルトルイダイドの製造法

特 願 昭 38—10109
出 願 日 昭 38.3.4
発 明 者 奥津正彦
東京都世田谷区給田町 177 の 3
同 若林攻
東京都世田谷区太子堂町 486
同 岡田務
川崎市下小田中 1451
出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内 2 の 4
代 表 者 柴田周吉
代 理 人 弁理士 木邑林

発明の詳細な説明

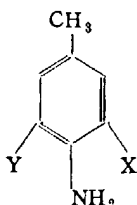
本発明は、ハロゲン—p—アシルトルイダイドの製造方法に関するものである。

本発明は、文献未載の新規化合物で、而も強力な硝酸化成抑制作用及び植物生育抑制作用などを有する農業用薬剤として価値ある後記一般式(Ⅰ)



(式中、Xはハロゲン原子であり、Yは水素又はハロゲン原子であり、Rは炭素数2以上の低級アルキル又はアルケニル基である。)で表わされるハロゲン—p—アシルトルイダイドの工業的有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

前記の目的は、本発明方法に従つて、後記一般式(Ⅱ)



(式中、X及びYは前記一般式(Ⅰ)と同様である)で表わされるハロゲン—p—トルイジンを、アシル化剤と反応させることによつて、容易に達成することができる。

本発明方法の原料として用いられる前記一般式(Ⅱ)のハロゲン—p—トルイジンとしては、例えば3—クロロ—p—トルイジン、3—ブロモ—p—トルイジンのようなモノ

ハロゲン—p—トルイジン、又は3,5—ジクロロ—p—トルイジン、3,5—ジブロモ—p—トルイジン、3—クロロ—5—ブロモ—p—トルイジンのようなジハロゲン—p—トルイジンなどが挙げられる。

而して、これらのトルイジンと反応させるアシル化剤としては、炭素数3以上の飽和あるいは不飽和カルボン酸、例えばプロピオン酸、n—酪酸、i—酪酸、n—バレリアン酸、i—バレリアン酸、クロトン酸など、あるいはこれらのカルボン酸の酸ハロゲン化物、酸無水物などが用いられる。

又、アシル化剤との反応は、溶媒の存在下あるいは不存在下で行われ、適当な溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、ニトロベンゼン、ニトロトルエンのような芳香族ニトロ化物類、水、リグロインなどが挙げられるが、その他場合によつてはアミン類、ピリジン類などを使用してもよい。而して、これらの溶媒の使用量は、特に制限はないが、通常原料トルイジンの2~20倍量が用いられる。又、反応温度はこれらの溶媒の沸点附近とし、加熱還流下で反応を行うのがよい。

アシル化剤との反応の態様は、具体的には、アシル化剤の種類によつて相違する。すなわち、アシル化剤としてカルボン酸を用いるときは、原料トルイジンに対し等モル量以上例えば1~3倍モル量のアシル化剤を添加し、溶媒の存在下あるいは不存在下、必要に応じ攪拌を行つて、約100~250℃の温度で反応させる。反応時間は通常約20~100時間であり、この方法はモノハロゲン—p—トルイジンのアシル化に適する。

又、アシル化剤として酸ハロゲン化物を用いるときは、原料トルイジンとほぼ等モル量のアシル化剤を添加し、好ましくは溶媒の存在下、攪拌を行えば、反応は速やかに進行する。併し、反応を十分に完結させるためには、更に50~250℃の温度で約1~5時間加熱することが望ましい。而して、この場合には副成するハロゲン化水素を吸収する必要があるので、溶媒としてあるいは他の溶媒と共にトリエチルアミン、ピリジンなどの塩基性化合物を使用するのがよい。

更に、アシル化剤として酸無水物を用いるときは、原料トルイジンに対し等モル量ないしやや過剰量のアシル化剤を添加し、溶媒の存在下あるいは不存在下に、10~100℃の温度で攪拌反応させると、反応は速やかに進行し、生成物は再結晶の必要を認めない程純粋である。併し、この方法も、ジハロゲン—p—トルイジンに対してはやや反応速度が遅いので、約100~300℃の温度で2~10時間加熱することが望ましい。

本発明方法に従つて、前記のアシル化剤との反応を行つた後は、反応混合物から適当な手段によつて目的物を分離精製して製品とする。例えば、アシル化剤としてカルボン

酸を用いたときは、通常反応混合物を濾過、水洗したのち再結晶を行うことによつて、又酸ハロゲン化物を用いたときは、溶媒層を水洗し、溶媒を溜去して得られる固形物の再結晶を行うことにより、更に酸無水物を用いたときは、生成固形物の再結あるいは反応混合物を水に加注して生じる沈澱の濾過、再結晶を行うことによつて、製品化される。

本発明方法によつて得られる前記一般式(1)で表わされるハロゲン-p-アシルトリイダイドは、いずれも強力な硝酸化成抑制作用及び植物生育抑制作用を有するものである。

a 硝酸化成抑制作用

まず、抑制剤化合物を、乾土と共に粉碎混合し、該抑制剤化合物1(重量)%を含有する土壤施用物を調製する。次

抑 制 剤 化 合 物

対 照	無添加
比 較 例	p-プロピオントリイダイド
	p-n-ブチルトリイダイド
本 願 発 明	3-ブロモ-p-プロピオントリイダイド
	3,5-ジブロモ-p-i-ブチルトリイダイド
	3,5-ジクロロ-p-プロピオントリイダイド

前記表より明らかなように、ハロゲン置換基を有しないp-アシルトリイダイドの硝酸化成抑制作用に比し、本願発明方法によつて得られるハロゲン-p-アシルトリイダイドの硝酸化成抑制作用は極めて優れている。

b 植物生育抑制作用

例えば、3,5-ジクロロ-p-プロピオントリイダイドを、土壤処理して50 ppmの濃度にした場合、ノビエでは発芽には殆んど影響がなかったが、その後の生育阻害が激しく、2週間後には完全に枯死した。

以上要するに、本発明方法によれば、硝酸化成抑制作用及び植物生育抑制作用の大きい新規なハロゲン-p-アシルトリイダイドを工業的に有利に製造しうるものであつて、これが農業界に寄与する所は多大である。

次に、本発明方法を実施例について説明するが、本法はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例中「部」とあるのは、全て(重量)部を示すものとする。

実施例 1

10部のn-酪酸と、18部の3-ブロモ-p-トリイジンと、10部のキシレンとを混合し、これを36~46時間加熱還流し、H管を使用して生じた水を完全に系外に除去する。この間の温度は140~150℃に保たれる。次に、この反応混合物を室温に冷却せしめ、析出してくる結晶を濾別し、これを希酸、水で洗浄した後、エタノールより再結晶させる。かくして融点91℃の無色針状結晶16部(理論収率の60%)を得る。この物質の元素分析値は、次の如く3-ブロモ-p-ノルマルブチルトリイダイドの理論値とよく一致する。

$C_{11}H_{14}ONBr$	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
理 論 値	51.58	5.51	5.47	31.20

に、風乾土150gに飽和水分量の45%程度の水を加えて畝状態土壌とし、これに尿素100mg及び抑制剤化合物が50ppmになるように前記土壌施用物を加えて混合し、25℃の温度に15日及び30日保持したのち、水で浸出して硝酸態窒素の量を測定し、次式に従つて硝化率を算出した。

$$\text{硝化率(重量)\%} = \frac{\text{生成全硝酸態窒素} - \text{ブランク硝酸態窒素}}{\text{添 加 窒 素}} \times 100$$

このようにして、前記一般式(1)の化合物について、硝酸化抑制作用を評価した結果を例示すれば、次表の通りである。

尚、比較のためハロゲン置換基を有しないp-アシルトリイダイドの硝酸化成抑制作用について同様の試験を行なった。その結果を次表に併記する。

硝 化 率	15日後(重量)%	30日後(重量)%
対 照	75	100
比 較 例	16.4	98.4
	52.3	100
本 願 発 明	0	4.0
	0	12.3
	0	15.0

$C_{11}H_{14}ONBr$	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
分 析 値	51.25	5.76	5.45	31.37

実施例 2

15部の3,5-ジクロロ-p-トリイジンを150部のベンゼンに溶解せしめ、攪拌下に4部のプロピオン酸クロライドを徐々に滴下すると、発熱と共に反応が進む。更に反応を完結させるために、2時間加熱還流させた後、反応混合物を室温までに冷却し、反応によつて生じた白色沈澱を濾別し、濾液のベンゼン溶液を、塩素イオンの反応が無くなるまで水洗する。次に、ベンゼンを溜去せしめ、残渣をエタノールより再結晶し、融点160℃の無色針状結晶を得る。収量は8.5部(理論収率の81%)であり、分析値は、3,5-ジクロロ-p-プロピオントリイダイドとよく一致する。

$C_{10}H_{11}ONCl_2$	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
理 論 値	51.74	4.78	6.03	30.55
分 析 値	51.60	4.92	6.09	30.27

実施例 3

19部の3-ブロモ-p-トリイジンを攪拌し、これに16部の無水i-酪酸を滴下すると、直ちに発熱し反応が進行する。これを30分放冷して、析出して来る結晶を濾別、水洗すると融点120℃の無色針状結晶を得る。このものは、エタノール等の溶媒で、更に数回再結晶しても、融点の上昇は認められず、又分析値もほぼ同一であつて、充分に純粋なものである。収量は22部(理論収率の85%)であり、分析値は以下の通りで、3-ブロモ-p-i-ブチルトリイダイドとよく一致する。

$C_{11}H_{14}ONBr$	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
理 論 値	51.58	5.51	5.47	31.20
分 析 値	51.30	5.64	5.50	31.04

同様方法で3-ブロモ-p-プロピオンチルイダイド(融点110℃)、3-ブロモ-p-n-ブチルチルイダイド(融点91℃)、3-クロロ-p-プロピオンチルイダイド、3-クロロ-p-n-ブチルチルイダイド、3-クロロ-p-クロトントルイダイド等を製造することが出来た。

実施例 4

22部の3-クロロ-5-ブロモ-p-トルイジンと、14部の無水プロピオン酸を混合せしめ、150~170℃で3時間加熱還流させる。この反応混合物を室温まで冷却し、水にあけて粗製品27部を得る。更に、これをエタノールより再結晶して、融点176℃の無色針状結晶25部(理論収率の91%)を得る。分析値は、3-クロロ-5-ブロモ-p-プロピオンチルイダイドに一致する。

$C_{10}H_{11}NOClBr$	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	43.43	4.01	5.06
分析値	43.57	3.90	5.02

同様方法で3,5-ジクロロ-p-プロピオンチルイダイド(融点160℃)、3,5-ジブロモ-p-プロピオンチルイダイド(融点167℃)が得られた。

実施例 5

18部の3-ブロモ-p-トルイジンを60部の水に懸濁し、攪拌下に13部の無水プロピオン酸を徐々に滴下すると、発熱と共に反応が進み、無色の結晶が析出してくる。これを室温まで放冷後、濾過水洗すれば、分析値が3-ブロモ-p-プロピオンチルイダイドによく一致する融点110℃の結晶が得られる。収量は22部(96%)であつた。

$C_{10}H_{11}ONBr$	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
理論値	49.61	5.00	5.79	33.01
分析値	49.85	4.86	5.75	33.30

同様にして3-クロロ-p-プロピオンチルイダイドが得られた。

実施例 6

25部の3,5-ジブロモ-p-トルイジンと、15部の無水i-酪酸とをキシレン100部に溶解せしめ、これを2時間加熱還流せしめる。次に、キシレン及び生成されたi-酪酸を減圧溜去させ、この残渣をエタノールより再結晶する。かくして、29部(理論収率の89%)の融点177℃の無色針状結晶を得る。分析の結果から見てこの物質は3,5-ジブロモ-p-i-ブチルチルイダイドと一致する。

$C_{11}H_{13}ONBr_2$	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
理論値	39.43	3.91	4.18	47.70
分析値	39.58	4.15	4.15	47.53

同様方法で3,5-ジクロロ-p-n-ブチルチルイダイド、3,5-ジブロモ-p-クロトントルイダイド、3,5-ジブロモ-p-i-バレリアントルイダイド、その他が合成された。

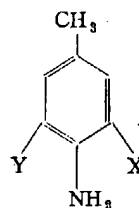
実施例 7

実施例6で、キシレンを用いないで反応を行い、反応混合物を室温まで冷却すると結晶泥を得る。これを、エタノールより結晶させると、融点177℃の無色の結晶を26部(理論収率の78%)得る。このものは、実施例6の結晶と混融しても融点降下を示さない。従つて、この物質は3,5-ジブロモ-p-i-ブチルチルイダイドである。

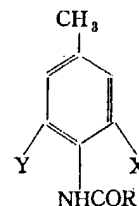
同様方法で3-クロロ-5-ブロモ-p-n-ブチルチルイダイド、3,5-ジクロロ-p-i-ブチルチルイダイド、3,5-ジブロモ-p-n-ブチルチルイダイド(融点144℃)、3,5-ジクロロ-p-i-バレリアントルイダイドを得た。

特許請求の範囲

1 後記一般式



(式中、Xはハロゲン原子であり、Yは水素又はハロゲン原子である)で表わされるハロゲノ-p-トルイジンを、アシル化剤と反応させることを特徴とする後記一般式



(式中、X及びYは前記と同様であり、Rは炭素数2以上の低級アルキル又はアルケニル基である)で表わされるハロゲノ-p-アシルチルイダイドの製造法。